

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
16 de Agosto de 2001 (16.08.2001)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 01/59463 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: G01N 35/02

(21) Número de la solicitud internacional: PCT/ES01/00038

(22) Fecha de presentación internacional:
8 de Febrero de 2001 (08.02.2001)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 200000352 8 de Febrero de 2000 (08.02.2000) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo
US): CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES

CIENTIFICAS [ES/ES]: Calle Serrano. 117, E-28006
Madrid (ES). UNIVERSIDAD POLITECNICA DE
VALENCIA [ES/ES]: Camino de Vera, E-46022 Valencia
(ES).

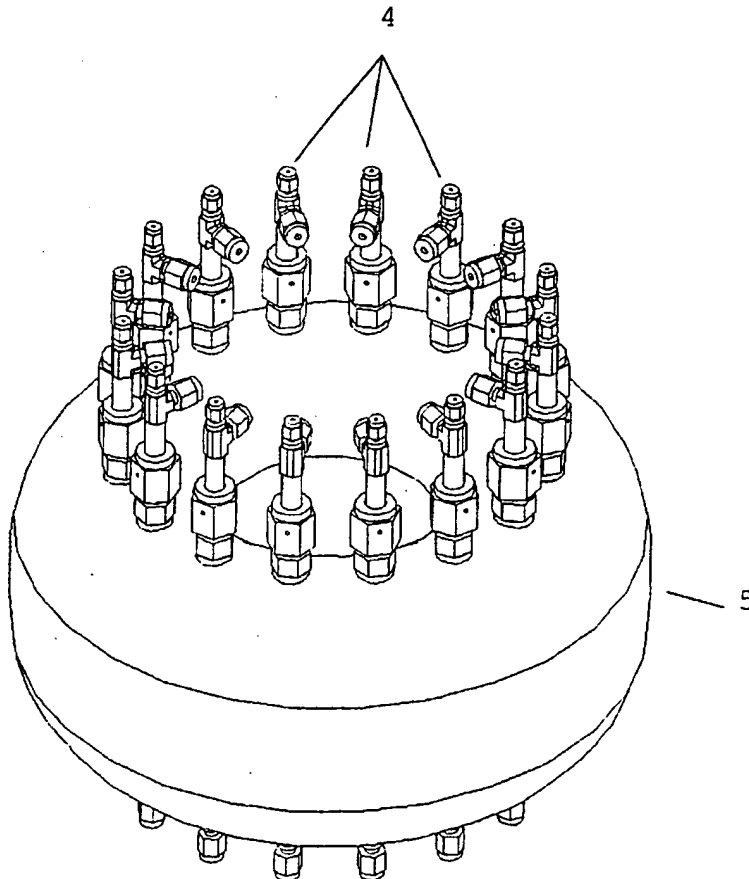
(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): CORMA
CANOS, Avelino [ES/ES]; Instituto de Tecnología
Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas,
Universidad Politécnica de Valencia, Calle los Naranjos,
E-46022 Valencia (ES). HERNANDEZ FENOLLOSA,
Juan [ES/ES]; Instituto de Tecnología Química, Consejo
Superior de Investigaciones Científicas, Universidad
Politécnica de Valencia, Calle los Naranjos, E-46022
Valencia (ES). SERRA ALFARO, José Manuel [ES/ES];

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: CATALYTIC TEST DEVICE AND METHOD FOR THE USE THEREOF IN MATERIAL TESTS

(54) Título: UN DISPOSITIVO DE TEST CATALÍTICO Y METODO PARA SU USO EN TESTS DE MATERIALES



(57) Abstract: The invention concerns a catalytic test device comprising the following: a reaction block consisting of a set of reaction chambers, each chamber having a fluid inlet and a fluid outlet and being connected to an outgoing fluid conduit that is connected to analysis means; fluid supply means capable of independently regulating the dosing of fluid flows to the required pressure in each of the reaction chambers; automatic and dynamic pressure control means capable of regulating pressure in each reaction chamber, said means comprising a non-return valve in the outgoing fluid conduit between the outflows of the reaction chambers, in addition to a common compensation reservoir receiving the outgoing fluid from the chambers and a pressure sensor disposed in a first outgoing conduit and an automatic needle valve disposed in a second outlet conduit of the reservoir.

[Continúa en la página siguiente]



Instituto de Tecnología Química. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Universidad Politécnica de Valencia. Calle los Naranjos, E-46022 Valencia (ES).

(74) **Mandatario:** OJEDA GARCIA, Pedro; Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Calle Serrano, 113, E-28006 Madrid (ES).

(81) **Estados designados (nacional):** CA, JP, US, ZA.

(84) **Estados designados (regional):** patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Publicada:

- *con informe de búsqueda internacional*
- *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones*

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(57) **Resumen:** Un dispositivo de test catalítico que comprende un bloque de reacción que comprende un conjunto de cámaras de reacción, comprendiendo cada cámara una entrada y una salida de fluido, conectada a un conducto de fluido saliente, conectado a medios de análisis, medios de alimentación de fluidos capaces de realizar una dosificación regulada de caudales del fluido a la presión requerida de forma independiente en cada una de las cámaras de reacción, medios de control automático y dinámico de la presión, capaces de realizar una regulación de presión en cada cámara de reacción, que comprenden una válvula antirretorno en el conducto de fluido saliente entre las salidas de las cámaras de reacción y un depósito de compensación común que recibe el fluido saliente de las cámaras, un sensor de presión dispuesto en un primer conducto de salida y una válvula automática de aguja dispuesta en un segundo conducto de salida, del depósito.

UN DISPOSITIVO DE TEST CATALÍTICO Y MÉTODO PARA SU USO EN
TESTS DE MATERIALES

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La presente invención pertenece al campo de los
5 sistemas de análisis de productos químicos y,
particularmente al sector de los sistemas de test
catalítico.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR A LA INVENCION

El avance de la industria química ha sido en gran
10 medida gracias al desarrollo de nuevos procesos catalíticos
que hacen posible la producción en condiciones especialmente
adecuadas de distintos productos químicos, tales como
fármacos, polímeros, combustibles, etc. La clave para el
desarrollo de un proceso catalítico es en primer lugar la
15 disponibilidad de un catalizador que permita que la reacción
o conjunto de reacciones transcurran en unas condiciones más
interesantes desde el punto de vista de la economía,
seguridad y versatilidad del proceso. Sin embargo, la
búsqueda de un catalizador específico es una tarea costosa
20 que requiere la preparación de un número elevado de
formulaciones, con la consiguiente prueba en un sistema de
reacción. Esto conlleva periodos de tiempo muy prolongados
hasta conseguir desarrollar un catalizador adecuado. La
tendencia actual consiste en acortar dicho tiempo mediante
25 el uso de la química combinatoria para la aceleración de
dicho proceso de prueba y selección. Ésta consiste, en
general, en la producción automatizada de una combinación de
catalizadores y un test simultáneo de series de éstos.

La forma más idónea de realizar este tipo de test
30 catalíticos es en condiciones de reacción realistas que
incluyen temperatura, presión, caudales, condiciones
hidrodinámica y difusión, composición de alimentos, etc.,
similares a aquellas condiciones que se darían en el proceso

químico industrial. Por ello, los tests que se realizan actualmente requieren unos sistemas que garanticen el control adecuado de caudales, temperaturas y en especial de la presión, lo que conduce siempre a tests individuales de catálisis en los que el reactor aloja sólo un catalizador. Así, en la patente US 4.099.923 se describe una unidad de test catalítico, en la que, a pesar de que la prueba es individual, el reactor permite alojar varios catalizadores, que son automáticamente probados uno tras otro de forma consecutiva. La solicitud de patente alemana DE-A-19809477 proporciona un reactor con diferentes cavidades donde alojar distintos catalizadores, permitiendo el test simultáneo, pero sin conseguir ningún tipo de control ni medida sobre los caudales circulantes por cada catalizador, ni sobre las distintas temperaturas. Además, el sistema descrito en dicha solicitud de patente alemana no aporta nada sobre el sistema de alimentación de los productos, la regulación de la presión, ni sobre la toma de muestras y análisis posterior, todos ellos aspectos fundamentales a la hora de disponer de un sistema reactivo adecuado.

La solicitud de patente WO-A-99/64160 proporciona un sistema para el test simultáneo de bibliotecas de materiales, que permite la alimentación común de un fluido a distintos recipientes y un análisis secuenciado posterior de los fluidos salientes de cada compartimento. El flujo de fluido que pasa por cada recipiente es controlado por restrictores del flujo o controladores de flujo. Para la distribución de los flujos tanto a la entrada como a la salida del reactor son utilizadas distintas válvulas de conmutación. Las principales limitaciones para conseguir unas condiciones de reacción realistas que presenta este sistema son: (i) ausencia de un control automático y dinámico de la presión, que permita la regulación de la

presión en todos los reactores individuales y su posible variación a lo largo de las pruebas de reacción, además no ser posible su uso a elevadas presiones; (ii) imposibilidad de variar la composición química de las corrientes alimentación de los distintos compartimentos de reacción; (iii) ausencia de una etapa de acondicionamiento previo de cada corriente de alimentación individual.

Por otro lado, el desarrollo de las nuevas técnicas en química combinatoria (Senkan, S.M, Nature, vol.394 pp.350-353; Senkan, S.M. and Ozturk, S., Angewandte Chemie Int. Ed. 1999, 38, No 6, pp. 791-794; Cong, P. et al., Angewandte Chemie Int. Ed. 1999, 38, No 4, pp. 483-488; Jandeleit, B. and Weinberg, H., Chemistry & Industry, oct. 1998, pp. 795-798) han aportado innovadoras unidades y métodos (US 5.959.297, US 6.004.617 o WO 99/21957) para el test rápido y simultáneo de grandes bibliotecas de catalizadores, sin embargo, estas invenciones no garantizan de ninguna manera condiciones aceptables para el test catalítico, según los criterios expuestos anteriormente, y que por el contrario sí garantiza nuestro sistema de reacción.

Asimismo, el posterior análisis químico necesario de los productos de reacción utilizado por estas nuevas técnicas de química combinatoria sólo permite generalmente dar una idea orientativa de la actividad catalítica.

La presente invención tiene por objeto un dispositivo capaz de realizar simultáneamente tests sobre materiales o cualquier tipo de proceso físico o químico, con alimentaciones fluidas individuales cuyos caudales y composiciones están totalmente controladas y medidas en cualquier momento del proceso y pueden ser distintas para cada compartimento de reacción. También de importancia es la etapa de acondicionamiento previo de cada corriente de

alimentación individual, siendo de interés la posibilidad de utilizar para este efecto gases, líquidos y mezclas de ambos.

Otro objeto de la invención es un dispositivo del tipo
5 anteriormente definido con un control de presión que permite la regulación exacta de ésta en el conjunto de los recipientes de reacción y la posibilidad de su variación automática durante un experimento, sin necesidad de efectuar cambios en el dispositivo.

10 La invención tiene por objeto también un sistema de test catalítico múltiple que puede trabajar en un amplio rango de presiones en el reactor que va desde presiones subatmosféricas a presiones notablemente superiores a la atmosférica.

15 Un ulterior objeto de la invención es un sistema de test catalítico múltiple que posibilita la medición tanto de la temperatura a la que está el material durante el contacto con el fluido de alimentado como la presión en cada compartimento, lo que permite la determinación de la pérdida
20 de carga del fluido circulante que se produce en dicho contacto sólido/fluido. Dichos datos son de gran importancia para asegurar que las condiciones son las deseadas en el compartimento tanto por condiciones de seguridad del dispositivo, como por la necesidad de conocer estos datos
25 con el fin de evaluar correctamente las propiedades de los materiales, ya que cuantifican el contacto físico y químico entre el material y el fluido.

Es, por tanto, un objetivo de la presente invención proporcionar un sistema automatizado y un método que
30 permita desarrollar pruebas de actividad catalítica sobre materiales que potencialmente podrían ser de interés para la catálisis de una reacción o conjunto de reacciones químicas determinadas. Preferiblemente, el sistema permite

el desarrollo programado de las pruebas de actividad catalítica sobre un amplio número de materiales de una forma simultánea, consiguiéndose un ahorro tanto de tiempo, de inversión en su construcción como de mantenimiento del sistema, siendo este un logro importante a reseñar de la invención.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un reactor y sus accesorios, que hagan posible la prueba catalítica de múltiples catalizadores, en condiciones de temperatura, presión, caudales y composición de fluido alimentación que permitan la comparación fiable de actividades catalíticas entre los distintos materiales, pero también permitiendo la realización de distintos procesos o tratamientos químico y/o físicos sobre los nombrados materiales catalíticos.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un método para la realización de las distintas pruebas catalíticas, de forma que se consigan los máximos datos experimentales en el mínimo tiempo, con un conocimiento de todo momento de las condiciones de reacción.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un sistema y un método de toma de muestras y análisis cuantitativo rápido, que hace posible el continuo análisis secuenciado de la composición de los gases producto procedentes de cada comportamiento del reactor, permitiendo operar a presiones elevadas.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION:

Los objetos y objetivos más arriba especificados se consiguen mediante un dispositivo automático de test catalítico que comprende

- al menos un bloque de reacción que comprende un conjunto de cámaras de reacción capaces de alojar en su interior materiales sólidos y comprendiendo cada cámara una entrada de fluido, y una salida conectada a un conducto de fluido

saliente que comunica con medios de análisis (tales como, por ejemplo, medios de análisis seleccionados entre sistemas de cromatografía de gases, sistemas de espectrometría de masas, sistemas de espectrometría visible, sistemas de espectrometría ultravioleta, sistemas de espectrometría de infrarrojos, y sistemas de cromatografía de gases ultra rápida que comprenden una pluralidad de capilares dispuestos en columnas seleccionadas entre columnas de múltiples capilares en paralelo y columnas multicapilares, para la separación de los distintos compuestos químicos, presentes en el fluido saliente de cada cámara de reacción),

- medios de alimentación de fluidos (tales como por ejemplo un sistema regulador del caudal másico basado en cambios de diferencias de temperaturas del fluido, o una bomba de pistón del tipo de las utilizadas para sistemas de HPLC), capaces de realizar una dosificación regulada de caudales de al menos un fluido con exactitud a una presión requerida de forma independiente en cada una de las cámaras de reacción,

- medios de control automático y dinámico de la presión, capaces de realizar una regulación de presión en cada cámara de reacción de forma conjunta con otras cámaras de reacción, comprendiendo los medios de control al menos una primera válvula antirretorno dispuesta en el conducto de fluido saliente entre la salida de cada cámara de reacción y un depósito de compensación común que recibe el fluido saliente de cada cámara de reacción, un sensor de presión dispuesto en un primer conducto de salida de y válvula automática de aguja dispuesta en un segundo conducto de salida del depósito de compensación.

En realizaciones preferidas del dispositivo, este puede comprender

* al menos un sensor de temperatura en al menos una cámara de reacción;

* al menos un sensor de presión en al menos una cámara de reacción.

De acuerdo con la invención, el dispositivo puede comprender además

- 5 * un sistema automático para la toma de muestras, para permitir la circulación regulada de fluido desde la salida de cualquier cámara de reacción hasta los medios de análisis,
- * un primer sistema de regulación de temperatura para
10 regular la temperatura en cada bloque de reacción en un rango desde -20°C hasta 800°C , preferentemente entre 25 y 750°C , y que comprende al menos un sensor de temperatura y al menos un elemento calefactor,
- * un sistema de acondicionamiento del fluido alimentado a
15 cada cámara de reacción,
- * un segundo sistema de regulación de temperatura para regular la temperatura en un rango desde 25°C hasta 250°C , en al menos una parte del recorrido del fluido seleccionada entre recorridos
20 - entre el bloque de reacción y los medios de análisis,
- entre el sistema para el acondicionamiento del fluido y el bloque de reacción,
- en cualquier parte del sistema de control de presión, comprendiendo dicho segundo sistema al menos un sensor de
25 temperatura y al menos un elemento calefactor,
- * un sistema de recogida de muestras para recoger muestras de cada cámara de reacción, estando dispuesto cada sistema en un loop con volumen calibrado que permite mantener la muestra a una temperatura determinada hasta que
30 se realice un posterior análisis secuenciado de la muestra, presentando el sistema de recogida de muestras al menos un loop, al menos una válvula de conmutación, un sistema de regulación de la temperatura y al menos una conexión a los

medios de análisis y a un sistema de toma de muestras,

* un sistema de control global para el control global del dispositivo, y/o

* un sistema para la gestión y administración de datos
5 experimentales, seleccionados entre temperaturas, presiones, composiciones, tiempos y combinaciones de los mismos.

Convenientemente, el dispositivo de la invención está diseñado para soportar procesos químicos y físicos en un rango de presiones desde 0.1 atmósferas absolutas a 150
10 atmósferas absolutas, preferentemente entre 1.2 y 80 atmósferas absolutas.

En una realización de la invención, las cámaras de reacción alojadas en el bloque de reacción son desmontables, y el bloque de reacción es un bloque masivo con orificios de
15 acoplamiento en los que se acoplan las cámaras de reacción desmontables.

A su vez, el bloque de reacción puede comprender una pluralidad de cuerpos aislados térmicamente entre sí, presentando cada cuerpo de un sistema de calefacción
20 individual y de un sistema de regulación de temperatura individual, de tal forma que en el bloque de reacción. Ello permite que en el bloque de reacción se puedan tener, si se desea, distintas secciones o cuerpos a distintas temperaturas, lo que permite tener series de reactores
25 individuales a distintas temperaturas.

Asimismo, el bloque de reacción puede estar diseñado de tal forma que sea extraíble, lo cual posibilita que tal bloque, puede ser intercambiado por otro bloque de reacción, y/o permite efectuar otros procesos sobre los materiales,
30 que aloja este bloque de reacción, en otra instalación o en un dispositivo distinto.

El dispositivo de la presente invención permite llevar a cabo pruebas catalíticas con una gran gama de reactivos o

mezclas (especialmente adecuado para experimentos catalíticos en el refino de petróleo, petroquímica y química, donde las reacciones pueden conllevar mezclas de hidrocarburos, que pueden proceder de una corriente real de refinera), que pueden estar en fase tanto gaseosa como líquida, en condiciones de reacción (temperatura, presión, tiempo de contacto, flujo hidrodinámico) equiparables a aquéllas que se dan en los procesos industriales. Es destacable la posibilidad de trabajar a presiones de hasta 150 atmósferas gracias al novedoso sistema de regulación dinámica de la presión desarrollado. Estos aspectos son considerados como muy relevantes, ya que permiten decidir de forma rápida y veraz la idoneidad de un material para la catálisis de un proceso químico ya en el ámbito industrial.

La cantidad de catalizador necesaria para llevar a cabo un test puede variar entre 20 miligramos y 10 gramos. De esta forma, no es necesaria la disponibilidad de grandes cantidades de material como suele ocurrir en los sistemas de test catalítico convencionales.

Un aspecto innovador es la consecución del control automático de la presión, gracias a una combinación de distintas válvulas, depósitos y otros accesorios, el cual se describirá más adelante. El rango de presión, para el cual la instalación y el mismo sistema de control están diseñados, comprende entre 0.1 atmósferas absolutas hasta 150 atmósferas, siendo preferible el rango de 1.2 atmósferas a 80 atmósferas. Asimismo, la presión puede ser variada de forma automática durante un experimento, sin necesidad de efectuar cambios en el dispositivo.

Las condiciones de reacción pueden ser mantenidas iguales en todos los lechos de reacción, ya que se realiza un control estricto en cada reactor de la presión, temperatura y caudales de los distintos flujos que

configuran la corriente de alimentación de cada reactor.

La presente invención proporciona un dispositivo capaz de realizar simultáneamente pruebas catalíticas o de cualquier otra propiedad sobre materiales o cualquier tipo de proceso físico o químico, con alimentaciones fluidas individuales cuyos caudales y composiciones están totalmente controladas en cualquier momento del proceso y pudiendo ser variados para cada compartimento de reacción. También de importancia es la etapa de acondicionamiento previo de cada corriente de alimentación individual, siendo de interés la posibilidad de utilizar para este efecto gases, líquidos y mezclas de ambos.

El dispositivo permite el estudio tanto de la actividad catalítica puntual en unas condiciones fijas, como estudios de cinética química más amplios incluyendo la desactivación, estudio en rangos de temperatura amplios, regeneración; estando incluidas en la invención las diferentes modalidades de experimentos con cualquier secuencia de temperaturas en el reactor, presiones, caudales de gases o líquidos de alimentación o configuración de válvulas de conmutación del sistema de toma de muestras.

Por otra parte, la invención también se refiere a un método para realizar ensayos en dispositivos del tipo de los anteriormente descritos. Así, la invención se refiere también a un método para usar el dispositivo

* en pruebas catalíticas de múltiples catalizadores en las que las magnitudes temperatura, presión de las cámaras de reacción así como caudales y composición química de la corriente de alimentación de todas las cámaras de reacción son sustancialmente iguales y no son variadas a lo largo del tiempo de las pruebas catalíticas;

* en pruebas catalíticas de múltiples catalizadores en las que al menos una magnitud seleccionada entre

temperatura, presión de las cámaras de reacción así como caudales y composición química de la corriente de alimentación de todas cámaras de reacción, son variadas temporalmente de forma programada;

5 * en pruebas catalíticas de múltiples catalizadores en las que la presión en todas las cámaras de reacción es sustancialmente igual, y en el que la temperatura de las cámaras de reacción, los caudales y composición química de la corriente de alimentación de las cámaras de reacción.
10 pueden ser distintas en cada una de las cámaras;

* en pruebas catalíticas de múltiples catalizadores en las que entre los NxM catalizadores alojados en el bloque de reacción, se prueban simultáneamente únicamente N catalizadores, y se repite automáticamente esta prueba
15 simultánea M-1 veces para el resto de catalizadores, siendo N al menos 1; produciéndose, cuando N es igual a 1, un test individual secuenciado;

* en pruebas catalíticas de múltiples catalizadores que sufran desactivación, durante el que el cual se realizan
20 tests individuales consecutivos de catalizadores, de tal forma que

en una primera etapa se alimenta únicamente fluido en una primera cámara de reacción y se toma una muestra del fluido saliente constantemente hasta que fuera patente la
25 estabilización de la curva de desactivación del catalizador,

en una segunda etapa se cesa de alimentar fluido en dicha primera cámara de reacción y se pasa a realizar un test análogo a la primera etapa en una segunda cámara de reacción, y dejar que la primera cámara de reacción entre en
30 fase de regeneración,

repetir sucesivamente una secuencia análoga a la compuesta por dicha primera y dicha segunda etapa con cada ulterior cámara de reacción elegida para las pruebas

catalíticas;

- * en pruebas catalíticas en las que en las cámaras de reacción se aloje un solo tipo de catalizador;

- * para ensayar al menos una propiedad seleccionada entre 5 propiedades físicas y propiedades químicas de múltiples materiales en el que las magnitudes de todas las cámaras de reacción temperatura, presión de las cámaras de reacción, así como caudales y composición química de la corriente de fluido, que entra en contacto con el material son 10 sustancialmente iguales en todas las cámaras y no son variadas a lo largo del tiempo del ensayo;

- * para ensayar al menos una propiedad seleccionada entre propiedades físicas y propiedades químicas de múltiples materiales en el que al menos una de las magnitudes de todas 15 las cámaras de reacción temperatura, presión de las cámaras de reacción, así como caudales y composición química de la corriente de fluido, que entra en contacto con el material es variada temporalmente de forma programada;

- * en ensayos en los que la presión es sustancialmente 20 igual en todas las cámaras de reacción, y en los que al menos una condición seleccionada entre temperaturas de las cámaras de reacción, los caudales y composición química de la corriente de fluido que entra en contacto con el material, en al menos una cámara de reacción es distinta las 25 condiciones en las demás cámaras de reacción;

- * en ensayos de NxM materiales alojados en el bloque de reacción, donde se prueban simultáneamente únicamente N catalizadores, y se repite automáticamente esta prueba simultánea M-1 veces para los demás materiales;

- * en ensayos donde las cámaras de reacción alojan un solo 30 tipo de material;

- * para realizar procesos seleccionados entre procesos físicos, procesos químicos y combinaciones de los mismos,

donde los procesos se seleccionan entre síntesis de productos, preparación de materiales sólidos, regeneración de catalizadores, y donde la temperatura, la presión de las cámaras de reacción, así como los caudales y la composición química de la corriente de fluido son sustancialmente iguales y no son variadas a lo largo del tiempo del proceso;

5 * para realizar procesos seleccionados entre procesos físicos, procesos químicos y combinaciones de los mismos, donde los procesos se seleccionan entre síntesis de

10 productos, preparación de materiales sólidos, regeneración de catalizadores, y donde la temperatura, la presión de las cámaras de reacción, así como los caudales y la composición química de la corriente de fluido son variadas temporalmente de forma programada conjuntamente en todas cámaras de

15 reacción; y

 * para realizar procesos seleccionados entre procesos físicos, procesos químicos y combinaciones de los mismos, donde los procesos se seleccionan entre síntesis de productos, preparación de materiales sólidos, regeneración

20 de catalizadores, donde la presión en todas las cámaras de reacción es sustancialmente igual, y en el que la temperatura, los caudales y composición química de la corriente de fluido, de las cámaras de reacción son distintas unas de otras.

25 De acuerdo con lo que se desprende de lo anteriormente expuesto, la invención permite el desarrollo del test de catálisis múltiple en forma de prueba simultánea de todos los distintos materiales dispuestos en el bloque de reacción en el que las condiciones de reacción sean idénticas en cada

30 uno de los reactores individuales.

Asimismo, la invención permite operar de la siguiente manera: si se tienen NxM materiales a probar, es posible realizar el test simultáneo de N materiales y repetir

automáticamente este test M-1 veces para los Nx(M-1) materiales restantes, sin más que programar adecuadamente: (i) la secuencia de conmutación de las válvulas de toma de muestras y (ii) los dispositivos de control de la alimentación de cada reactor individual.

El dispositivo de la invención puede ser a su vez utilizado para la determinación rápida de cinéticas de una reacción, incluyéndose aquí los procesos de desactivación, con un solo catalizador, sin más que utilizar el mismo catalizador en distintas cámaras del catalizador, variando las condiciones de reacción en cada una, a excepción de la temperatura y la presión. En el caso que el bloque de reacción conste de varios cuerpos, sería posible entonces tener series de reactores individuales a distintas temperaturas, ya que cada cuerpo consta de su propio sistema de regulación de la temperatura.

Por otra parte, durante la prueba de una serie de catalizadores es posible efectuar la modificación temporal programada de las condiciones de reacción: flujo a través de cada reactor individual, composición de la alimentación, temperatura de la alimentación, temperatura del material a probar y presión en los reactores individuales.

Para el caso del estudio de reacciones que impliquen desactivaciones rápidas del catalizador, es necesario obtener multitud de datos sobre la composición del fluido tras contactar con un determinado catalizador, pero durante un corto espacio de tiempo. Con este fin, es posible adaptar el sistema de la invención para poder realizar tests individuales consecutivos de catalizadores, es decir, primero se alimenta únicamente fluido en un reactor individual y se toma una muestra del fluido saliente constantemente hasta que queda patente la estabilización de la curva de desactivación del catalizador, entonces se cesa

de alimentar fluido en ese reactor individual y se pasa a realizar el test anterior en un segundo reactor, mientras que el primero entra en fase de stripping, regeneración y de nuevo stripping. Esta misma secuencia se va repitiendo sucesivamente con cada uno de los reactores que componen el sistema de reacción. Este proceso se realiza de forma automatizada sin más que programar adecuadamente la secuencia de flujos de alimentación y válvulas de conmutación. A continuación puede realizarse la regeneración de los catalizadores pudiendo ser seguida su evolución sin más que continuar con el mismo sistema de muestreo y análisis.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

A continuación, la invención se describirá complementariamente en base a unos dibujos, en los que la

Figura 1 es un diagrama hidráulico de una realización de un dispositivo para test simultáneo de múltiples catalizadores, conforme a la presente invención; y la

Figura 2 es una vista esquemática del bloque de reacción de un dispositivo para test simultáneo de dieciséis catalizadores, conforme a una realización de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE RELIZACIONES DE LA INVENCIÓN

En las figuras comprenden referencias numéricas que denotan, respectivamente, los siguientes elementos:

- 1 Recipientes para gases y/o líquidos
- 2 Dispositivo de calentamiento del líquido y mezclado de los reactivos con gases
- 3 Sensores de preesión
- 30 4 cámaras de reacción
- 5 bloque de reacción
- 6 depósito de amortiguación
- 7 válvula automática de aguja

- 8 Sistemas de análisis químico de los productos
- 9 Salida de evacuación del sistema
- 10 Dispositivos de medición de caudales
- 11 Dispositivos regulación de caudales (10,11)
- 5 12 Elementos de medida de la temperatura
- 13 Dispositivos de toma de muestra
- 14 válvula de ocho vías
- 15 válvula de tres vías o posiciones
- 16 válvula de seguridad (alta presión)
- 10 17 válvula de ocho vías
- 18 válvula de ocho vías
- 19 válvula de seguridad (baja presión)
- 20 válvula de aguja para la regulación de la presión
- 21 conductos desde el sistema de acondicionamiento hasta
- 15 el bloque de reacción
- 22 conductos desde bloque de reacción hasta el sistema de análisis

La figura 1 muestra un sistema que incorpora una realización del dispositivo según la presente invención que comprende los siguientes elementos:

- Recipientes para gases y/o líquidos (1).
- Dispositivos de medición y regulación de caudales (10,11), tanto para gases como para líquidos; y medios de bombeo o vacío en caso necesario.
- 25 - Dispositivo de calentamiento del líquido y mezclado de los reactivos con gases (2).
- Cuerpo o cuerpos de reacción (5), con las distintas cámaras donde se ubican los materiales catalíticos.
- Elementos de medición de la temperatura (12), elementos
- 30 de calefacción y aislamiento térmico; necesarios para regular la temperatura en el precalentador, en el cuerpo de reacción y en aquellos recorridos del fluido en los que es necesario para evitar enfriamientos o condensaciones, como

ocurre en las conexiones del precalentador con las distintas cámaras de reacción o todo el sistema de toma de muestras hasta el dispositivo o dispositivos de análisis.

- Dispositivo de regulación de la presión incluyendo:
5 válvulas antirretorno, un depósito de amortiguación (6), válvulas de aguja automáticas, medidores de presión.
- Dispositivos de toma de muestra (13): sistema de válvulas de conmutación (14,15).
- Dispositivos de seguridad: válvulas de seguridad
10 (16,19).
- Dispositivos y accesorios de conexión entre el resto de componentes.
- Sistemas de análisis químico de los productos (8), como pueden ser cromatografía de gases, espectrometría de masas,
15 espectrometría visible, espectrometría ultravioleta y espectrometría de infrarrojos.
- Sistema de control y regulación del sistema global.
- Sistema de administración y gestión de resultados.

El bloque de reacción (5) está constituido por uno o
20 varios cuerpos de un material, que permite operar desde temperatura subambiente (-20°C) hasta a temperaturas de 800°C , se prefiere un material de alta conductividad térmica, preferiblemente de bronce o acero inoxidable, en el que se alojan múltiples cámaras de reacción o reactores
25 individuales (4) de forma preferentemente cilíndrica donde se ubican los distintos materiales para su prueba catalítica u otro tipo de tratamiento físico o/y químico.

El bloque de reacción (5) permite la carga y descarga de las series de materiales. Asimismo, el bloque (5) puede
30 estar construido de forma que se pueda desmontar y pueda ser extraído de manera sencilla, o bien con el fin de ser intercambiado por otro bloque de reacción, o bien para efectuar otros procesos sobre los materiales sólidos que

aloja este bloque de reacción en otra instalación o dispositivo distinto.

Cada cámara de reacción o reactor individual (4) dispone de una corriente de alimentación constituida por un gas o mezcla de gases y/o un líquido o una mezcla de líquidos, los cuales son acondicionados a la temperatura, presión y estado de agregación (gas, líquido o fluido supercrítico) necesarios antes de ser introducidos en dicha cámara de reacción. Así pues, el sistema dispone de tantas corrientes de alimentación como cámaras, siendo por tanto, su dosificación y acondicionamiento totalmente independiente para cada una de ellas. El gas o gases son dosificados por un sistema automático de regulación del caudal másico (10, 11). En el caso del uso de líquidos, éstos son impulsados por una bomba, o bien son presurizados y su caudal es regulado por sistemas análogos a los usados con gases. Posteriormente, los líquidos son acondicionados, es decir, son precalentados y, si es necesario, vaporizados y mezclados con los gases. Para este efecto, el dispositivo dispone de precalentador (2) con múltiples compartimentos que posee un sistema calefactor con termopares para la regulación térmica.

A continuación, cada corriente individual se hace pasar por una cámara de reacción o reactor individual (4) alojado en el bloque de reacción (5), que se encuentra a una presión y temperatura determinados, donde tiene lugar la reacción catalítica (test) u otro proceso de modificación del material a investigar. El material puede estar dispuesto en forma de lecho de gránulos sólidos de distintos tamaños o en forma de bloques sólidos porosos.

Los fluidos procedentes de la reacción de todos las cámaras de reacción fluyen posteriormente a un depósito (6) de compensación común para todas las corrientes salientes,

el cual está conectado a una válvula (7) automática de aguja que evacua el fluido común constantemente en un caudal que permite el control estricto de la presión del fluido en el conjunto de cámaras de reacción. La finalidad de este depósito es asegurar que la presión a la salida de todas las cámaras de reacción es exactamente la misma, y amortiguar cualquier perturbación en los flujos de éstas. Con este control de presión compartido se consigue abaratar el sistema comparado con la utilización de varios reactores por separado. El rango de presión, para el cual la instalación y el mismo sistema de control están diseñados, comprende entre 0.1 atmósferas absolutas hasta 150 atmósferas, siendo preferible el rango de 1.2 atmósferas a 80 atmósferas. Asimismo, la presión puede ser variada de forma automática durante un experimento, sin necesidad de efectuar cambios en el dispositivo.

Mediante un sistema de válvulas automáticas de conmutación (13,14,15) se toman alternativamente muestras de las corrientes salientes de cada uno de los distintos reactores individuales, que fluyen al analizador o analizadores químicos del fluido que estuvo en contacto con un material en la cámara de reacción, de forma que se minimiza el tiempo necesario para la toma de muestra y la conmutación entre válvulas. El fluido antes de pasar al sistema de análisis pasa por una válvula automática de aguja (20), de forma que: (i) se reduce la presión del fluido, ya que los sistemas de detección requieren generalmente presiones cercanas a la atmosférica; (ii) se toma un caudal de la corriente saliente del reactor individual elegido, de forma que las condiciones del flujo a través de este reactor no se vea a penas afectado por la toma de muestra puntual. Asimismo, se mantiene de forma adecuada la presión en el reactor sin importar el sistema de distribución de flujos

que se utilice en el sistema de análisis.

También es posible el muestreo simultáneo de varios reactores individuales, mediante la adaptación de las válvulas de conmutación, conexiones y válvulas de aguja
5 automáticas.

El análisis sea realizado, por ejemplo, mediante una o varias de las técnicas: cromatografía de gases, espectrometría de masas, espectrometría visible, espectrometría ultravioleta o espectrometría de infrarrojos.

10 Todos los elementos del dispositivo automático pueden estar controlados por una unidad electrónica PLC (controlador lógico programable) que se comunica a su vez con un ordenador compatible PC.

En el PLC están los algoritmos de control PID de
15 temperatura de los diferentes calefactores y es el encargado de transferir al ordenador las diferentes magnitudes físicas presentes en el equipo así como de manipular los diferentes actuadores del mismo.

Para el control de la presión también es necesario un
20 bucle de control del PLC que utiliza una válvula neumática de aguja como actuador y un sensor de presión para medir la variable de salida del sistema físico, que constituye la magnitud a controlar.

Desde el ordenador se programa la secuencia de etapas
25 que deben llevarse en el experimento de test catalítico y la selección de los valores consigna para las diferentes magnitudes físicas del sistema: caudales de líquidos, caudales de gases, temperaturas de los precalentadores, temperatura del cuerpo de reacción, presión, etc.

30 También se determinan desde el ordenador los márgenes de seguridad para cada magnitud. De este modo, si se sobrepasa alguno de éstos se activan distintas acciones o procedimientos de seguridad, que según el caso van desde una

mera indicación de la situación de alarma hasta incluso la detención del proceso.

Un ejemplo de un dispositivo automático conforme a la invención puede realizar el test de dieciséis tipos de catalizadores sólidos zeolíticos colocados en sendos compartimentos (4) alojados en un bloque de reacción (5) (Véase Figura 2), todos los cuales están a la misma presión y temperatura. El bloque de reacción se compone de un único cuerpo, el cual dispone de un sistema de calefacción y regulación térmica.

El alimento de cada reactor individual consta de un líquido y un gas, a elegir entre nitrógeno, aire e hidrógeno, el cual es dosificado por un controlador automático. El líquido, que se encuentra presurizado en un depósito, es dosificado asimismo por un controlador de caudal. El líquido es vaporizado en el precalentador, a la vez que es mezclado con el gas. La temperatura necesaria para asegurar el cambio de fase dependerá tanto de la presión total de los reactores individuales como de la relación vapor/gas final.

La reacción se puede llevar a cabo, por ejemplo, hasta una temperatura de setecientos grados centígrados. La salida del sistema de reacción hasta el equipo de análisis debe estar calefactada para evitar la condensación de vapores en conducciones o cuerpos de válvulas. Del mismo modo, el tramo de conexión entre precalentador y los reactores individuales está calefactado convenientemente por la misma razón.

El volumen de catalizador que es posible utilizar en cada lecho de reacción es de hasta diez centímetros cúbicos.

La Figura 1 muestra un esquema hidráulico. En éste se aprecia que las ocho salidas del reactor están conectadas a un depósito amortiguador mediante una válvula antirretorno que evita el retroceso de gases del depósito al bloque de

reacción o al sistema de toma de muestras. La toma de muestras para el análisis químico se hace mediante tres válvulas: dos de ocho entradas y una salida, y una de dos entradas y una salida.

5 Se realiza una medida de presión y temperatura en cada lecho de reacción. La medida tanto de la temperatura a la que está cada catalizador durante el contacto con el fluido de alimentado como la pérdida de carga del fluido circulante que se produce en dicho contacto sólido/fluido es de gran importancia para asegurar que las condiciones de
10 reacción son las deseadas por condiciones tanto de fiabilidad de resultados como de seguridad del dispositivo, pero además, estos datos pueden ser interesantes incluso para evaluar las propiedades de los materiales, ya que
15 cuantifican el contacto físico y químico entre el material y el fluido circulante.

Con esta disposición de válvulas se consigue que, mientras se está analizando la salida de uno de los reactores individuales mediante una de las dos primeras
20 válvulas, la otra va posicionándose y con un cambio rápido de la válvula de dos posiciones se analiza la siguiente salida del reactor.

En la salida del depósito amortiguador así como en la conexión del analizador hay dispuestas unas válvulas de
25 seguridad que se abren en caso de que la presión exceda de los límites preestablecidos.

Los diferentes elementos del reactor están fabricados íntegramente en cuarzo, vidrio y/o acero inoxidable para evitar su corrosión atmosférica a alta temperatura.

30 La temperatura del bloque de reacción y los precalentadores se alcanza utilizando un sistema de calefacción individual o común para las dieciséis alimentaciones y lechos catalíticos.

Todos los elementos del presente dispositivo automático están controlados por una unidad electrónica PLC (controlador lógico programable) que se comunica a su vez con un operador compatible PC.

- 5 En el PLC están los algoritmos de control PID de presión y de temperatura de los diferentes calefactores y es el encargado de transferir al ordenador las diferentes magnitudes físicas presentes en el equipo así como de manipular los diferentes actuadores del mismo.
- 10 Desde el ordenador se programa la secuencia de etapas que deben llevarse en el experimento de test catalítico y la selección de los valores consigna para las diferentes magnitudes físicas del sistema: caudales de líquidos, caudales de gases, temperaturas de los precalentadores,
- 15 temperatura del cuerpo de reacción, presión, etc. Asimismo, el programa de ordenador permite la gestión y administración de los datos experimentales, con la utilización de formatos en los ficheros y datos compatibles con software estándar.

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo automático de test catalítico que comprende
- al menos un bloque de reacción (5) que comprende un conjunto de cámaras de reacción (4) capaces de alojar en su interior materiales sólidos y comprendiendo cada cámara (4) una entrada de fluido, y una salida conectada a un conducto de fluido saliente que comunica con medios de análisis (8),
 - medios de alimentación de fluidos (1, 10, 11), capaces de realizar una dosificación regulada de caudales de al menos un fluido con exactitud a una presión requerida de forma independiente en cada una de las cámaras de reacción (4),
 - medios de control automático y dinámico de la presión, capaces de realizar una regulación de presión en cada cámara de reacción de forma conjunta con otras cámaras de reacción, comprendiendo los medios de control al menos una primera válvula antirretorno dispuesta en el conducto de fluido saliente entre la salida de cada cámara de reacción y un depósito de compensación (6) común que recibe el fluido saliente de cada cámara de reacción (4), un sensor de presión dispuesto en un primer conducto de salida y una válvula automática de aguja dispuesta en un segundo conducto de salida del depósito de compensación (6).
2. Un dispositivo según la reivindicación 1, que comprende al menos un sensor de temperatura (12) en al menos una cámara de reacción.
3. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, que comprende al menos un sensor de presión en al menos una cámara de reacción (4).

4. Un dispositivo según la reivindicación 1, en el que los medios de alimentación de fluidos son un sistema regulador del caudal másico basado en cambios de diferencias de temperaturas del fluido.

5

5. Un dispositivo según la reivindicación 1, en el que los medios de alimentación de fluidos son una bomba de pistón del tipo de las utilizadas para sistemas de HPLC.

10 6. Un dispositivo según la reivindicación 1, que comprende además un sistema automático (13) para la toma de muestras, para permitir la circulación regulada de fluido desde la salida de cualquier cámara de reacción hasta los medios de análisis.

15

7. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un primer sistema de regulación de temperatura (2) para regular la temperatura en cada bloque de reacción en un rango desde -
20 20°C hasta 800°C, y que comprende al menos un sensor de temperatura y al menos un elemento calefactor.

8. Un dispositivo según la reivindicación 7, en el que el primer sistema de regulación de temperatura (2) permite
25 regular la temperatura ente 25 y 750°C.

9. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un sistema de acondicionamiento del fluido alimentado a cada
30 cámara de reacción (4).

10. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un segundo sistema de regulación de temperatura para regular la temperatura en un rango desde 25°C hasta 250°C, en al menos una parte del recorrido del fluido seleccionada entre recorridos
 - entre el bloque de reacción (5) y los medios de análisis (13),
 - entre el sistema para el acondicionamiento del fluido y el bloque de reacción (5),
 - en cualquier parte del sistema de control de presión, comprendiendo dicho segundo sistema al menos un sensor de temperatura y al menos un elemento calefactor.
11. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, diseñado para soportar procesos químicos y físicos en un rango de presiones desde 0.1 atmósferas absolutas a 150 atmósferas absolutas, preferentemente entre 1.2 y 80 atmósferas absolutas.
12. Un dispositivo según la reivindicación 1, en el que los medios de análisis (8) están seleccionados entre sistemas de cromatografía de gases, sistemas de espectrometría de masas, sistemas de espectrometría visible, sistemas de espectrometría ultravioleta, sistemas de espectrometría de infrarrojos, y sistemas de cromatografía de gases ultra rápida.

13. Un dispositivo según la reivindicación 12, en el que el sistema de cromatografía de gases ultra rápida comprende una pluralidad de capilares dispuestos en columnas seleccionadas entre columnas de múltiples capilares en paralelo y columnas multicapilares, para la separación de los distintos compuestos químicos, presentes en el fluido saliente de cada cámara de reacción.

14. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un sistema de recogida de muestras (13) para recoger muestras de cada cámara de reacción (4), estando dispuesto cada sistema en un loop con volumen calibrado que permite mantener la muestra a una temperatura determinada hasta que se realice un posterior análisis secuenciado de la muestra, presentando el sistema de recogida de muestras (13) al menos un loop, al menos una válvula de conmutación, un sistema de regulación de la temperatura y al menos una conexión a los medios de análisis y a un sistema de toma de muestras.

20

15. Un dispositivo según la reivindicación 1, en el que las cámaras de reacción (4) alojadas en el bloque de reacción (5) son desmontables, y el bloque de reacción (5) es un bloque masivo con orificios de acoplamiento en los que se acoplan las cámaras de reacción (4) desmontables.

25

16. Un dispositivo según la reivindicación 1, en el que el bloque de reacción (5) comprende una pluralidad de cuerpos aislados térmicamente entre sí, presentando cada cuerpo de un sistema de calefacción individual y de un sistema de regulación de temperatura individual.

30

17. Un dispositivo según la reivindicación 1, en el que el bloque de reacción (5) es extraíble.

18. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un sistema de control global del dispositivo.

19. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un sistema para la gestión y administración de datos experimentales, seleccionados entre temperaturas, presiones, composiciones, tiempos y combinaciones de los mismos.

20. Un método para usar un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en pruebas catalíticas de múltiples catalizadores en las que las magnitudes temperatura, presión de las cámaras de reacción así como caudales y composición química de la corriente de alimentación de todas las cámaras de reacción (4) son sustancialmente iguales y no son variadas a lo largo del tiempo de las pruebas catalíticas.

21. Un método para usar un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en pruebas catalíticas de múltiples catalizadores en las que al menos una magnitud seleccionada entre temperatura, presión de las cámaras de reacción así como caudales y composición química de la corriente de alimentación de todas cámaras de reacción (4), son variadas temporalmente de forma programada.

22. Un método para usar un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en pruebas catalíticas de múltiples catalizadores en las que la presión en todas las cámaras de reacción (4) es sustancialmente igual, y en el que la temperatura de las cámaras de reacción (4), los caudales y composición química de la corriente de alimentación de las cámaras de reacción (4) pueden ser distintas en cada una de las cámaras.
23. Un método para usar un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en pruebas catalíticas de múltiples catalizadores en las que entre los $N \times M$ catalizadores alojados en el bloque de reacción (5), se prueban simultáneamente únicamente N catalizadores, y se repite automáticamente esta prueba simultánea $M-1$ veces para el resto de catalizadores, siendo N al menos 1; produciéndose, cuando N es igual a 1, un test individual secuenciado.
24. Un método según la reivindicación 20 o 21, en pruebas catalíticas de múltiples catalizadores que sufran desactivación, durante el que el cual se realizan tests individuales consecutivos de catalizadores, de tal forma que en una primera etapa se alimenta únicamente fluido en una primera cámara de reacción (4) y se toma una muestra del fluido saliente constantemente hasta que fuera patente la estabilización de la curva de desactivación del catalizador, en una segunda etapa se cesa de alimentar fluido en dicha primera cámara (4) de reacción y se pasa a realizar un test análogo a la primera etapa en una segunda cámara de reacción (4), y dejar que la primera cámara de reacción (4) entre en fase de regeneración, repetir sucesivamente una secuencia análoga a la

compuesta por dicha primera y dicha segunda etapa con cada ulterior cámara de reacción (4) elegida para las pruebas catalíticas.

- 5 25. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, en pruebas catalíticas en las que en las cámaras de reacción (4) se aloja un solo tipo de catalizador.

- 10 26. Un método para usar un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, para ensayar al menos una propiedad seleccionada entre propiedades físicas y propiedades químicas de múltiples materiales en el que las magnitudes de todas las cámaras de reacción (4),
15 seleccionada entre temperatura, presión de las cámaras de reacción, así como caudales y composición química de la corriente de fluido, que entra en contacto con el material son sustancialmente iguales en todas las cámaras y no son variadas a lo largo del tiempo del ensayo.

- 20 27. Un método para usar un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, para ensayar al menos una propiedad seleccionada entre propiedades físicas y propiedades químicas de múltiples materiales en el que al menos una de las magnitudes de todas las cámaras de reacción
25 (4), seleccionada entre temperatura, presión de las cámaras de reacción, así como caudales y composición química de la corriente de fluido, que entra en contacto con el material es variada temporalmente de forma programada.

- 30 28. Un método según la reivindicación 27, en ensayos en los que la presión es sustancialmente igual en todas las cámaras de reacción, y en los que al menos una condición seleccionada entre temperaturas de las cámaras de reacción

(4), los caudales y composición química de la corriente de fluido que entra en contacto con el material, en al menos una cámara de reacción (4) es distinta las condiciones en las demás cámaras de reacción (4).

5

29. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 26, 27 y 28, en ensayos de NxM materiales alojados en el bloque de reacción, donde se prueban simultáneamente únicamente N catalizadores, y se repite automáticamente esta
10 prueba simultáneamente M-1 veces para los demás materiales.

30. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 29, en ensayos donde las cámaras de reacción alojan un solo tipo de material.

15

31. Un método para usar un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 para realizar procesos seleccionados entre procesos físicos, procesos químicos y combinaciones de los mismos, donde los procesos se
20 seleccionan entre síntesis de productos, preparación de materiales sólidos, regeneración de catalizadores, y donde la temperatura, la presión de las cámaras de reacción, así como los caudales y la composición química de la corriente de fluido son sustancialmente iguales y no son variadas a lo
25 largo del tiempo del proceso.

32. Un método para usar un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 para realizar procesos seleccionados entre procesos físicos, procesos químicos y
30 combinaciones de los mismos, donde los procesos se seleccionan entre síntesis de productos, preparación de materiales sólidos, regeneración de catalizadores, y donde la temperatura, la presión de las cámaras de reacción (4),

así como los caudales y la composición química de la corriente de fluido son variadas temporalmente de forma programada conjuntamente en todas cámaras de reacción (4).

- 5 33. Un método para usar un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 para realizar procesos seleccionados entre procesos físicos, procesos químicos y combinaciones de los mismos, donde los procesos se seleccionan entre síntesis de productos, preparación de
- 10 materiales sólidos, regeneración de catalizadores, donde la presión en todas las cámaras de reacción (4) es sustancialmente igual, y en el que la temperatura, los caudales y composición química de la corriente de fluido, de las cámaras de reacción (4) son distintas unas de otras.

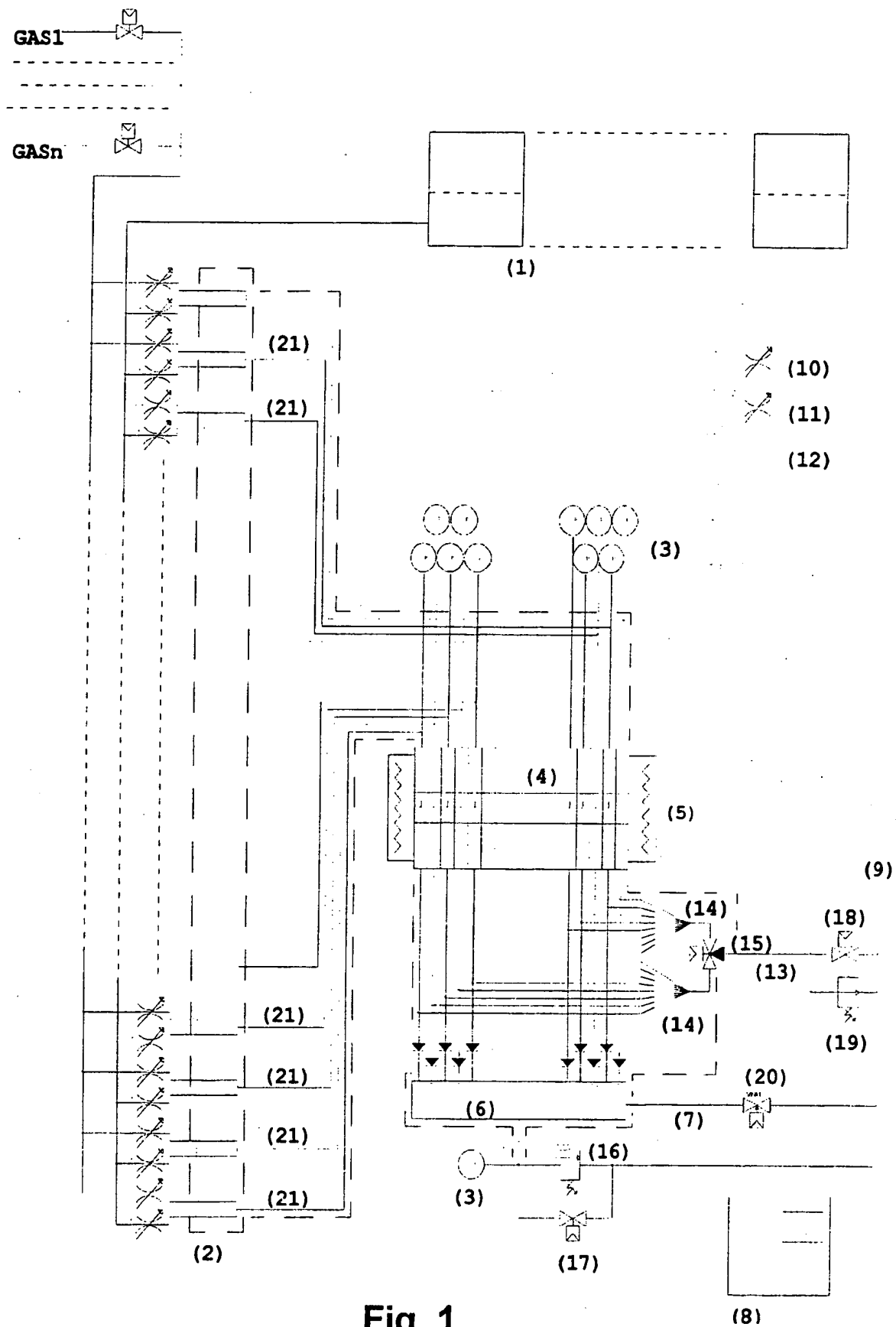


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES 01/00038

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G01N 35/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7: G01N 35, B01J 19

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 576291 A2 (BIO-RAD Laboratories) 29 December 1993 (29.12.93) Column 3, line 47- column 7, line 32 ; figures 1-2	1, 2
A	FR 2763693 A1 (EXXON Production Research Co.) 27 November 1998 (27.11.98) The whole document	1
A	US 5246665 A (Tyrański et al.) 21 September 1993 (21.09.93). Column 4, line 46- column 5, line 46 ; figure 2	1
A	US 5230966 A (Mitsumaki et al.) 14 June 1994 (14.06.94) the claims ; figure 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 May 2001 (31.05.01)

Date of mailing of the international search report
8 June 2001 (08.06.01)

Name and mailing address of the ISA/
S.P.T.O

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/ES 01/ 00038

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 576291	29.12.1993	CA 2096198	27.12.1993
		JP 6066812	11.03.1994
<u>FR 2763693</u>	<u>27.11.1998</u>	<u>US 6074610</u>	<u>13.06.2000</u>
<u>US 5246665</u>	<u>21.09.1993</u>	<u>NONE</u>	
<u>US 5320966</u>	<u>14.06.1994</u>	<u>JP 1127962</u>	<u>19.05.1989</u>
		EP 316766	24.05.1989
		US 5320966	14.06.1994
		<u>DE 3855018</u>	<u>28.03.1996</u>
<u> </u>	<u> </u>		

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°
PCT/ES 01/00038

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ G01N 35/02

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP⁷ G01N 35, B01J 19

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, PAJ

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	EP 576291 A2 (BIO-RAD Laboratories) 29.12.1993. Columna 3, línea 47- columna 7, línea 32; figuras 1-2.	1,2
A	FR 2763693 A1 (EXXON Production Research Co.) 27.11.1998 Todo el documento.	1
A	US 5246665 A (Tyranski et al.) 21.09.1993. Columna 4, línea 46- columna 5, línea 46; figura 2.	1
A	US 5320966 A (Mitsumaki et al) 14.06.1994 resumen; figura 1.	1

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 31 mayo 2001 (31.05.2001)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

8 JUN 2001 - 8.06.01

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Funcionario autorizado

Inmaculada Ramos Asensio

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.
n° de fax +34 91 3495304

n° de teléfono + 34 91 349 54 92

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL
 Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/ES 01/ 00038

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
EP 576291	29.12.1993	CA 2096198	27.12.1993
		JP 6066812	11.03.1994
FR 2763693	27.11.1998	US 6074610	13.06.2000
US 5246665	21.09.1993	NINGUNO	
US 5320966	14.06.1994	JP 1127962	19.05.1989
		EP 316766	24.05.1989
		US 5320966	14.06.1994
		DE 3855018	28.03.1996

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 273 919 A1

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:

08.01.2003 Bulletin 2003/02

(51) Int Cl.7: **G01N 35/02**

(21) Application number: 01903797.7

(86) International application number:

PCT/ES01/00038

(22) Date of filing: 08.02.2001

(87) International publication number:

WO 01/059463 (16.08.2001 Gazette 2001/33)

(84) Designated Contracting States:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR

Designated Extension States:

AL LT LV MK RO SI

(72) Inventors:

• **CORMA CANOS, Avelino, I. de Tec. Quimica,
Consejo**

Calle los Naranjos, 46022 Valencia (ES)

• **HERNANDEZ FENOLLOSA, Juan,
Inst.de Tec. Quimica**

Calle los Naranjos, 46022 Valencia (ES)

• **SERRA ALFARO, Jose Manuel,
Inst. de Tec. Quimica**

Calle los Naranjos, 46022 Valencia (ES)

(30) Priority: 08.02.2000 ES 200000352

(71) Applicants:

• **CONSEJO SUPERIOR DE
INVESTIGACIONES CIENTIFICAS
28006 Madrid (ES)**

• **UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA
46022 Valencia (ES)**

(74) Representative: **Ungria Lopez, Javier et al**
Avda. Ramon y Cajal, 78
28043 Madrid (ES)

(54) CATALYTIC TEST DEVICE AND METHOD FOR THE USE THEREOF IN MATERIAL TESTS

(57) A catalytic testing device comprising

a reaction block comprising a set of reaction chambers, each chamber comprising a fluid inlet and outlet connected to an outgoing fluid duct connected to analysis means,

fluid feed means capable of performing regulated dosing of flows of the fluid at the required pressure independently in each of the reaction chambers,

automatic and dynamic pressure control means, capable of performing pressure regulation in each reaction chamber, which comprise

a non-return valve in the outgoing fluid duct between the outlets of the reaction chambers and a common regulating tank that receives the outgoing fluid from the chambers,

a pressure sensor provided in a first outlet duct and an automatic needle valve provided in a second outlet duct from the tank.

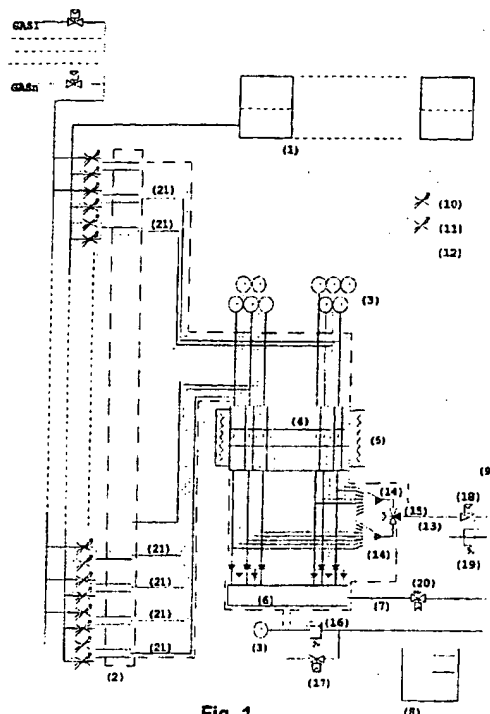


Fig. 1

D scription

TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION

[0001] This invention belongs to the technical field of analysis systems for chemicals and particularly to the sector of catalytic testing systems.

STATE OF THE ART PRIOR TO THE INVENTION

[0002] Advances in the chemical industry have largely been due to the development of new catalytic processes that make it possible to carry out production under especially adequate conditions of a range of chemicals such as medicines, polymers, fuels, etc. The key to the development of a catalytic process is, first of all, the availability of a catalyst that permits the reaction or set of reactions to take place under certain more interesting conditions from the point of view of economy, safety and versatility of the process. Nevertheless, the search for a specific catalyst is a costly task requiring the preparation of a large number of formulations, with their consequent testing in a reaction system. This entails very extensive periods of time until a suitable catalyst is successfully developed. The current trend is to reduce that time by means of using combinatorial chemistry for accelerating the test and selection process. In general, this consists of the automated production of a combination of catalysts and a simultaneous testing of series of them.

[0003] The best way to carry out this type of catalytic testing is under realistic reaction conditions including temperature, pressure, streams, hydrodynamic and diffusion conditions, composition of feeds, etc., similar to those conditions that would be found in the industrial chemical process. To this, the tests that are currently conducted require certain systems that guarantee proper control of streams, temperatures and particularly pressure, which always leads to individual catalysis tests wherein the reactor houses only one catalyst. Thus, patent US 4.099.923 describes a catalytic testing unit wherein, in spite of the fact that the test is individual, the reactor permits several catalysts to be housed, which are automatically tested one after another consecutively. The application for German patent DE-A-19809477 provides a reactor with different cavities where different catalysts are housed, permitting simultaneous testing but without achieving any kind of control or measure over the streams circulating through each catalyst, nor over the different temperatures. Moreover, the system described in that German patent application does not provide anything regarding the feed system for the products, pressure regulation, sample taking or subsequent analysis, all of them are fundamental aspects when it comes to having a suitable reaction system.

[0004] The patent application WO-A-99/64160 provides a system for the simultaneous testing of libraries of materials, permitting common feeding of a fluid to different vessels and a subsequent sequenced analysis of

the outgoing fluids from each compartment. The fluid stream passing through each vessel is controlled by stream restrictors or stream controllers. For the distribution of flows, both at the inlet and at the outlet of the reactor, various switch valves are used. The main limitations of this system when it comes to achieving realistic reaction conditions are: (i) absence of automatic and dynamic pressure control, which would permit regulation of the pressure in all individual reactors and its possible variation during the course of the reaction tests; in addition to the fact that it is not possible to use them at high pressure; (ii) impossibility of varying the chemical composition of the feed currents for the different reaction compartments; (iii) absence of a prior conditioning stage for each individual feed current.

[0005] Moreover, the development of new techniques in combinatorial chemistry (Senkan, S.M., Nature, vol. 394 pp. 350-353; Senkan, S.M. and Ozturk, S., Angewandte Chemie Int. Ed. 1999, 38, No. 6, pp. 791-794; Cong, P. et al., Angewandte Chemie Int. Ed. 1999, 38, No. 4, pp. 483-488; Jandeleit, B. and Weinberg, H., Chemistry & Industry, Oct. 1998, pp. 795-798) have provided innovative units and methods (US 5.959.297, US 6.004.617 or WO 99/21957) for the quick and simultaneous testing of large libraries of catalysts. Nevertheless, in no way do these inventions guarantee acceptable conditions for catalytic testing according to the criteria stated above, yet on the contrary our reaction system does indeed guarantee this.

[0006] So, the subsequent chemical analysis required for the reaction products used by these new techniques of combinatorial chemistry in general only permit an orientative idea to be gained of the catalytic activity.

[0007] The object of the present invention is a device capable of simultaneously conducting tests on materials or any type of physical or chemical process, with individual fluid feeds whose streams and compositions are fully controlled and measured at any moment of the process and which can be different for each reaction compartment. Also of importance is the prior conditioning stage for each individual feed current, the possibility of using gases, liquids and mixtures of them being of interest here.

[0008] Another object of the invention is a device of the type defined above with a pressure control permitting exact regulation of it in the array of reaction vessels and the possibility of its automatic variation during the experiment without the need to make changes in the device.

[0009] The invention also has as its object a multiple catalytic testing system that can work at a wide range of pressures in the reactor from sub-atmospheric values to pressure notably greater than the atmospheric one.

[0010] A further object of the invention is a multiple catalytic testing system allowing measurement both of the temperature that the material is at, during contact with the fed fluid, and of the pressure in each compartment, which permits a determination of the load loss of

the circulating fluid occurring in that solid/fluid contact. Said data are of great importance for making sure that the conditions are those desired in the compartment, both in terms of safety conditions of the device and in terms of the need to know these data in order to make a correct evaluation of the properties of the materials, since the data quantify the physical and chemical contact between the material and the fluid.

[0011] It is therefore an objective of the present invention to provide an automated system and a method that permits catalytic activity tests on materials that might potentially be of interest for the catalysis of a particular chemical reaction or set of reactions. The system preferably permits the programmed development of the catalytic activity tests on a large number of materials simultaneously, thus achieving a saving of time, of investment on its construction, and of maintenance of the system, this being a major achievement to be pointed out in the invention.

[0012] A further objective of the invention is to provide a reactor and its accessories that make it possible the catalytic testing of multiple catalysts under conditions of temperature, pressure, streams and fluid feed composition permitting a reliable comparison to be made of catalytic activities among different materials, though also permitting different chemical and/or physical processes and/or chemical treatments to be performed on the said catalytic materials.

[0013] Another objective of the invention is to provide a method for conducting different catalytic tests, in such a way that the maximum amount of experimental data is obtained in the minimum length of time, at all times with a knowledge of the reaction conditions.

[0014] A further objective of the invention is to provide a system and a method of sample taking and quick quantitative analysis that make possible the continual sequenced analysis of the composition of the product gases coming from each compartment of the reactor, permitting operation at high pressures.

DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0015] The objects and objectives specified above are achieved by means of an automatic device for catalytic testing which includes

- at least one reaction block consisting of an array of reaction chambers capable of housing solid materials inside and with each chamber having a fluid input, and an output connected to an outgoing fluid duct that links up with analysis means (such as for example analysis means selected from among gas chromatography systems, mass spectrometry systems, visible spectrometry systems, ultraviolet spectrometry systems, infrared spectrometry systems and ultra-fast gas chromatography systems consisting of a set of capillary tubes arranged in columns selected from among columns of multiple

capillaries in parallel and multicapillary columns, for the separation of different chemical compounds present in the outgoing fluid from each reaction chamber),

- fluid feed means (such as for example a mass stream regulating system based on changes in temperature differences in the fluid, or a piston pump of the type used for HPLC systems), capable of performing regulated dosage of streams of at least one fluid with exactitude at a required pressure independently for each of the reaction chambers,
- automatic and dynamic pressure control means, capable of performing pressure regulation in each reaction chamber in conjunction with other reaction chambers, the control means consisting of at least a first non-return valve provided in the outgoing fluid duct between the outlet from each reaction chamber and a common compensating tank that receives the outgoing fluid from each reaction chamber, a pressure sensor provided in a first outlet duct and an automatic needle valve provided in a second outlet duct from the compensating tank.

[0016] In preferred embodiments of the device, it can comprise

- * at least one temperature sensor in at least one reaction chamber;
- * At least one pressure sensor in at least one reaction chamber.

[0017] In accordance with the invention, the device can also comprise:

- * an automatic system for sample taking, in order to permit the regulated circulation of fluid from the outlet of any reaction chamber until the analysis means,
- * a first temperature regulation system for regulating the temperature in each reaction block within a range from 20°C to 800°C, preferably between 25°C and 750°C, and which comprises at least one temperature sensor and at least one heating element,
- * a conditioning system for the fluid fed to each reaction chamber,
- * a second temperature regulation system for regulating the temperature in a range from 25°C to 250°C, in at least part of the route of the fluids selected from among routes
 - between the reaction block and the analysis means,
 - between the system for fluid conditioning and the reaction block,
 - in any part of the pressure control system, this second system comprising at least one temperature sensor and at least one heating element,

- * a sample gathering system for gathering samples from each reaction chamber, each system being arranged in a loop with a calibrated volume permitting the sample to be maintained at a defined temperature until a subsequent sequenced analysis is performed on the sample, the sample gathering system displaying at least one loop, at least one switch valve, a temperature regulation system and at least one connection to the analysis means and to a sample gathering system,
- * a global control system for global control of the device, and/or
- * a system for the management and handling of experimental data, selected from among temperatures, pressures, compositions, times and combinations of them.

[0018] The device of the invention is duly designed to withstand chemical and physical processes in a pressure range from 0.1 absolute atmospheres to 150 absolute atmospheres, preferably between 1.2 and 80 absolute atmospheres.

[0019] In an embodiment of the invention, the reaction chambers housed in the reaction block are removable and the reaction block is a massive block with openings for couplings to which the removable reaction chambers can be coupled.

[0020] The reaction block can in turn comprise a plurality of bodies thermally insulated from each other, with each body presenting an individual heating system and an individual temperature regulation system. This allows different sections or bodies at different temperatures to be had in the reaction block, if wished, thus making it possible to have a series of individual reactors at different temperatures.

[0021] Also, the reaction block can be designed in such a way that it is extractable, thereby making it possible for that block to be exchanged for another reaction block and/or other processes to be conducted on the materials housed inside this reaction block in another installation or in a different device.

[0022] The device of the present invention permits catalytic tests to be conducted with a wide range of reagents or mixtures (especially suited for catalytic experiments in oil refining, petrochemistry and chemistry, where the reactions can include mixtures of hydrocarbons coming from a real refinery stream), which can be in both the gaseous and liquid phase, under reaction conditions (temperature, pressure, contact time, hydrodynamic flow), comparable to those occurring in industrial processes. The possibility can be highlighted of working at pressures of up to 150 atmospheres thanks to the novel system of dynamic pressure regulation that has been developed. These aspects are considered to be highly relevant since they permit a quick and accurate decision to be taken on the suitability of a material for the catalysis of a chemical process at the industrial scale.

[0023] The amount of catalyst needed for carrying out a test can vary from 20 milligrams to 10 grams. In this way, it is not necessary to have large quantities of material available as usually occurs in conventional catalytic testing systems.

[0024] An innovative aspect is the achieving of automatic pressure control, thanks to a combination of different valves, tanks and other accessories, which will be described further below. The pressure range for which the installation and the control system itself have been designed lies between 0.1 absolute atmospheres up to 150 atmospheres, with the range preferably being from 1.2 atmospheres to 80 atmospheres. Moreover, the pressure can be varied automatically during an experiment, without any need to make changes in the device.

[0025] The reaction conditions can be maintained the same in all the reactions beds, since in each reactor tight control is exercised over the pressure, temperature and streams of the different flows making up the feed current for each reactor.

[0026] The present invention provides a device capable of simultaneously performing catalytic tests or tests or any other property of materials or any kind of physical or chemical process, with individual fluid feeds, whose streams and compositions are fully controlled at any moment of the process, and can be varied for each reaction compartment. Also important is the prior conditioning stage for each individual feed current, the possibility of using gases, liquids and mixtures of them for this purpose being of interest here.

[0027] The device permits the study both of the specific catalytic activity under certain fixed conditions and of more wide-ranging studies of chemical kinetics, including deactivation, studies in broad temperature ranges, regeneration; being included in the invention different categories of experiments with any sequence of temperatures in the reactor, pressures, streams of gases or liquids, or configuration of switch valves of the sample taking system.

[0028] On the other hand, the invention also refers to a method for the conducting of tests in devices of the type described above. Thus, the invention also refers to a method for using the device

- * in catalytic tests of multiple catalysts wherein the magnitudes temperature, pressure of the reaction chambers along with streams and chemical composition of the feed current for all the reaction chambers are substantially equal and not varied over the time of the catalytic tests;
- * in catalytic tests of multiple catalysts wherein at least one magnitude selected from among temperature, pressure of the reaction chambers along with streams and chemical composition of the feed current for all the reaction chambers is temporarily varied in a programmed way;
- * in catalytic tests of multiple catalysts wherein the

- pressure in all the reaction chambers is substantially the same and wherein the temperature of the reaction chambers, the streams and chemical composition of the feed current for the reaction chambers can be different in each of the chambers;
- * in catalytic tests of multiple catalysts wherein from among $N \times M$ catalysts housed in the reaction block, only N catalysts are tested simultaneously, and this simultaneous test is repeated automatically $M-1$ times for the other catalysts, wherein N is at least 1; and a sequenced individual test being conducted when N is equal to 1;
 - * in catalytic tests of multiple catalysts that undergo deactivation, during which consecutive individual tests of catalysts are performed in such a way that
 - in a first stage only fluid is fed into a first reaction chamber and a sample of the outgoing fluid is taken constantly until the stabilisation of the deactivation curve of the catalyst becomes clear,
 - in a second stage the feed of fluid in the first reaction chamber is stopped and a test similar to the first stage is conducted in a second reaction chamber, while the first reaction chamber is allowed to enter into the regeneration phase,
 - an analogous sequence to that composed of the first and second stages is repeated successively with each ulterior reaction chamber chosen for the catalytic tests;
 - * in catalytic tests wherein only one type of catalyst is housed in the reaction chambers;
 - * for testing at least one property selected from among physical and chemical properties of a range of materials wherein the magnitudes of all the reaction chambers : temperature, pressure of the reaction chambers, as well as streams and chemical composition of the fluid current, which enters into contact with the material : are substantially equal in all the chambers and are not varied during the course of the test;
 - * for testing at least one property selected from among physical and chemical properties of a range of materials wherein at least one of the magnitudes of all the reaction chambers : temperature, pressure of the reaction chambers, as well as streams and chemical composition of the fluid current, which enters into contact with the material : is temporarily varied in a programmed way;
 - * in tests wherein the pressure is substantially equal in all the reaction chambers, wherein at least one condition chosen from among temperatures of the reaction chambers, streams and chemical composition of the fluid current, which enters into contact with the material, in at least one reaction chamber, is different from the conditions in the remaining reaction chambers;
 - * in tests of $N \times M$ materials housed in the reaction block, wherein only N catalysts are tested simultaneously, and this simultaneous test is repeated automatically $M-1$ times for the remaining materials;
 - * in tests where the reaction chambers house only one type of material;
 - * for conducting processes selected from among physical processes, chemical processes and combinations of them, wherein the processes are selected from among synthesis of products, preparation of solid materials, regeneration of catalysts, and wherein the temperature, the pressure of the reaction chambers; as well as streams and the chemical composition of the fluid current, are substantially equal and are not varied during the course of the process;
 - * for conducting processes selected from among physical processes, chemical processes and combinations of them, wherein the processes are selected from among synthesis of products, preparation of solid materials, regeneration of catalysts, and wherein the temperature, the pressure of the reaction chambers, as well as streams and the chemical composition of the fluid current, are temporarily varied in a programmed way jointly in all the reaction chambers;
 - * for conducting processes selected from among physical processes, chemical processes and combinations of them, wherein the processes are selected from among synthesis of products, preparation of solid materials, regeneration of catalysts, and wherein the pressure in the all reaction chambers is substantially equal, and wherein the temperature, the streams and the chemical composition of the fluid current, of the reaction chambers are different one from another.
- [0029]** In accordance with what can be inferred from that stated above, the invention permits the development of multiple catalysis testing as simultaneous testing of all the different materials provided in the reaction block wherein the reaction conditions are identical in each of the individual reactors.
- [0030]** Similarly, the invention permits operation in the following manner: if one has $N \times M$ materials for testing, it is possible to conduct a simultaneous test of N materials and automatically repeat this test $M-1$ times for the $N \times (M-1)$ remaining materials, simply by properly programming: (i) the switching sequence of the sample taking valves and (ii) the control devices of the feed for each individual reactor.
- [0031]** The device of the invention can in turn be used for the rapid determination of the kinetics of a reaction, with deactivation processes being included here, with a single catalyst, simply by using the same catalyst in different chambers of the reactor and varying the reactions conditions in each one, with the exception of temperature and pressure. In the case wherein the reaction block consists of several bodies, it would then be possible to have a series of individual reactors at different temperatures since each body has its own temperature

regulation system.

[0032] On the other hand, during the test on a series of catalysts it is possible to make a temporary programmed modification of the reaction conditions: flow through each individual reactor, composition of the feed, temperature of the feed, temperature of the material to be tested and pressure in the individual reactors.

[0033] For the case of studying reactions involving rapid deactivations of the catalyst, it is necessary to obtain a multitude of data on the composition of the fluid following contact with a certain catalyst, but during a short time period. With this end, it is possible to adapt the system of the invention for being able to conduct consecutive individual tests on catalysts, in other words, first only the fluid is fed into an individual reactor and a sample of the outgoing fluid is taken constantly until it becomes clear that the deactivation curve of the catalyst has stabilised, the feed of fluid in that individual reactor being then stopped, and the above test being conducted in a second reactor, while the first enters the phase of stripping, regeneration and stripping again. This same sequence is successively repeated with each of the reactors making up the reaction system. This process is performed automatically simply by means of properly programming the sequence of feed flows and switch valves. After that, regeneration can be carried out of the catalysts and their evolution can be followed only by continuing with the same system of sampling and analysis.

BRIEF DESCRIPTION OF THE FIGURES

[0034] Given below is a description of the invention complemented by means of some drawings wherein

Figure 1 is a hydraulic diagram of an embodiment of the device for simultaneous testing of multiple catalysts, in accordance with the present invention; and

Figure 2 is a schematic view of the reaction block of a device for simultaneous testing of sixteen catalysts, in accordance with an embodiment of the present invention.

DESCRIPTION OF EMBODIMENTS OF THE INVENTION

[0035] The figures include numerical references respectively denoting the following elements:

- 1 Vessels for gases and/or liquids
- 2 Heating device for the liquid and mixing of reagents with gases
- 3 Pressure sensors
- 4 reaction chambers
- 5 reaction block
- 6 damping tank
- 7 automatic needle valve

8 systems for chemical analysis of the products

9 discharge outlet for the system

10 stream measurement devices

11 stream regulation devices (10,11)

12 temperature measuring elements

13 sample taking devices

14 eight-way valve

15 three-way or three-position valve

16 safety valve (high pressure)

17 eight-way valve

18 eight-way valve

19 safety valve (low pressure)

20 needle valve for pressure regulation

21 ducts from the conditioning system to the reaction block

22 ducts from reaction block to the analysis system

[0036] Figure 1 shows a system incorporating an embodiment of the device according to the present invention which includes the following elements:

- Vessels for gases and/or liquids (1).
- Stream measurement and regulation devices (10,11), both for gases and for liquids; and pumping or evacuation means if necessary.
- Heating device for the liquid and mixing of reagents with gases (2).
- Reaction body or bodies (5), with the different chambers wherein the catalytic materials are housed.
- Temperature measuring elements (12), and heating and thermal insulation elements; necessary for regulating the temperature in the preheater, in the reaction body and in those routes of the fluids wherein this is necessary in order to prevent cooling or condensation, as occurs in connections between the preheater and the different reaction chambers or the entire sample taking system as far as the analysis device or devices.
- Pressure regulation device, including: non-return valves, a damping tank (6), automatic needle valves, pressure meters.
- Sample taking devices (13): switch valve system (14,15).
- Safety devices: safety valves (16,19).
- Connection devices and accessories with the rest of the components.
- System for chemical analysis of the products (8), such as might be gas chromatography, mass spectrometry, visible spectrometry, ultraviolet spectrometry and infrared spectrometry.
- Control and regulation system for the global system.
- Results management and handling system.

[0037] The reaction block (5) consists of one or several bodies made of a material permitting them to operate from sub-ambient temperature (-200°C) up to tem-

peratures of 800°C, with preference being given to a material with a high thermal conductivity, preferably bronze or stainless steel, wherein multiple reaction chambers of individual reactors (4), preferably of a cylindrical shape are housed, wherein the different materials for their catalytic testing or other kind of physical and/or chemical treatment are placed.

[0038] The reaction block (5) permits charging and discharging of the series of materials. The block (5) can also be constructed in such a way that it can be removed and extracted in a simple manner, either for being replaced by another reaction block or for carrying out other processes on the solid materials housed inside the reaction block in another installation or different device.

[0039] Each reaction chamber or individual reactor (4) has a feed current consisting of a gas and/or liquid or a mixture of liquids, which are conditioned to the necessary temperature, pressure and state of aggregation (gas, liquid or supercritical fluid) before being introduced in that reaction chamber. So, the system has as many feed currents as chambers, and the dosage and conditioning are therefore fully independent for each of them. The gas or gases are dosed by a mass stream automatic system (10, 11). In the case of using liquids, these are driven by a pump, or they are pressurised and their stream is regulated by systems analogous to those used with gases. After that, the liquids are conditioned, in other words, they are preheated and, if necessary, vaporised and mixed with the gases. To this effect, the device has a preheater (2) with multiple compartments and which possesses a heating system with thermocouples for thermal regulation.

[0040] Each individual current is then forced to pass through a reaction chamber or individual reactor (4) housed in the reaction block (5), which is at a defined pressure and temperature, wherein the catalytic reaction (test) or other modification process for the material being investigated is going to take place. The material can be provided in the form of a bed of solid granules of different sizes or in the form of porous solid blocks.

[0041] The fluids coming from the reaction of all the reaction chambers flow then to a common compensating tank (6) for all the outgoing currents, which is connected to an automatic needle valve (7) which evacuates the common fluid constantly in a stream that permits tight control over the pressure of the fluid in the array of reaction chambers. The purpose of this tank is to make sure that the pressure at the outlet from all the reaction chambers is exactly the same, and to damp any perturbation in the flows thereof. With this shared pressure control, the system can be made more cheaply than by using various reactors separately. The pressure range for which the installation and the control system itself have been designed lies between 0.1 absolute atmospheres up to 150 atmospheres, with the range preferably being from 1.2 atmospheres to 80 atmospheres. Moreover, the pressure can be automatically varied during an experiment, without any need to make changes

in the device.

[0042] By means of a system of automatic switch valves (13, 14, 15), samples are alternately taken from the outgoing currents of each of the different individual reactors, which flow to the chemical analyser or analysers of the fluid that was in contact with a material in the reaction chamber, in such a way that the time necessary for taking the sample and switching between valves is minimised. Before passing to the analysis system, the fluid passes through an automatic needle valve (20) in such a way that: (i) the pressure of the fluid is reduced, since the detection systems generally require pressures close to atmosphere; (ii) a stream of the outgoing current from the chosen individual reactor is selected in such a way that the conditions of the flow via this reactor are scarcely affected by the sample taking at a point. In the same way, the pressure is properly maintained in the reactor without involving the distribution system for flows used in the analysis system.

[0043] It is also possible to carry out simultaneous sampling of several individual reactors by means of adapting the switch valves, connections and automatic needle valves.

[0044] The analysis can be performed, for example, by means of one or several of the techniques: gas chromatography, mass spectrometry, visible spectrometry, ultraviolet spectrometry or infrared spectrometry.

[0045] All the elements of the automatic device can be controlled by an electronic PLC (programmable logic controller) device which in turn communicates with a PC compatible computer.

[0046] The PLC contains the PID temperature control algorithms for the different heaters and is in charge of sending the computer the different physical magnitudes present in the equipment as well as handling the different actuators thereof.

[0047] For pressure control it is also necessary to have a control loop of the PLC which uses a pneumatic needle valve as an actuator and a pressure sensor for measuring the outlet variable from the physical system, this being the magnitude to be controlled.

[0048] The sequence of stages that have to be carried out in the catalytic testing experiment are programmed from the computer along with the selection of the preset values for the difference physical magnitudes of the system: liquid streams, gas streams, temperatures of the preheats, temperature of the reaction body, pressure, etc.

[0049] Also determined from the computer are the safety margins for each magnitude. In this way, if any of these are exceeded, different safety actions or procedures are triggered which, depending on the case, can range from an mere indication of an alarm situation up to shutdown of the process even.

[0050] An example of an automatic device in accordance with the invention could be the conducting of a test on sixteen types of solid zeolite catalysts placed in separate compartments (4), housed in a reaction block (5)

(see Figure 2), all of which are at the same pressure and temperature. The reaction block is composed of a single body provided with a heating and thermal regulation system.

[0051] The feed for each individual reactor consists of a liquid and a gas, to be chosen from among nitrogen, air and hydrogen, which is dosed by an automatic controller. The liquid, which is pressured in a tank, is also dosed by a stream controller. The liquid is vaporised in the preheater at the same time as being mixed with the gas. The temperature required for ensuring the phase change will depend both on the total pressure of the individual reactors and on the final vapour/gas ratio.

[0052] The reaction can be carried out, for example, up to a temperature of seven hundred degrees centigrade. The outlet from the reaction system as far as the analysis equipment has to be heated in order to prevent condensation of vapours in the ducts or the valve bodies. In the same way, the connection section between the preheater and the individual reactors is duly heated for the same reason.

[0053] The volume of catalyst that is possible to use in each reaction bed is up to ten cubic centimetres.

[0054] Figure 1 shows a hydraulic diagram. In it can be seen that the eight outlets from the reactor are connected to a damper tank by means of a non-return valve which prevents the backflow of gases from the tank to the reaction block or to the sample taking system. The sample taking for the chemical analysis is done by means of three valves: two with eight inlets and one outlet, and one with two inlets and one outlet.

[0055] A measurement is made of the pressure and temperature in each reaction bed. The measurement of both the temperature that the catalyst is at during contact with the feed fluid and the load loss of the circulating fluid that occurs in that solid/fluid contact is of great importance for ensuring that the reaction conditions are those desired for reasons of both reliability of the results and safety of the device. But, moreover, this data can even be of interest for evaluating the properties of the materials since they quantify the physical and chemical contact between the material and the circulating fluid.

[0056] With this arrangement of valves, it may be achieved that the outlet from one of the individual reactors via one of the first two valves is being analysed, while the other valve is being positioned, and the following outlet from the reactor can be analysed with a rapid change of the two-position valve.

[0057] In the outlet from the damper tank, as well as in the connection of the analyser, there are some safety valves provided which open in the event of the pressure exceeding the pre-established limits.

[0058] The different elements of the reactor are entirely manufactured from quartz, glass and/or stainless steel, in order to prevent atmospheric corrosion at high temperatures.

[0059] The temperature of the reaction block and the preheaters is achieved by means of using a system of

individual or common heating for the sixteen feeds and catalytic beds.

[0060] All the elements of this automatic device are controlled by an electronic PLC (programmable logic controller) device which in turn communicates with a PC compatible computer.

[0061] The PLC contains the PID temperature control algorithms for the different heaters and is in charge of sending the computer the different physical magnitudes present in the equipment as well as handling the different actuators for it.

[0062] The sequence of stages that have to be carried out in the catalytic testing experiment are programmed from the computer along with the selection of the preset values for the difference physical magnitudes of the system: liquid streams, gas streams, temperatures of the preheaters, temperature of the reaction body, pressure, etc. The computer program also permits the handling and management of experimental data with the use of formats in files and data that are compatible with standard software.

Claims

1. An automatic catalytic testing device comprising
 - at least one reaction block (5) which comprises a set of reaction chambers (4) capable of housing solid materials in their interior and each chamber (4) comprising a fluid inlet, and an outlet connected to an outgoing fluid duct which communicates with analysis means (8),
 - means of fluid feed (1, 10, 11) capable of performing regulated dosing of flows of at least one fluid with exactitude at a required pressure independently in each of the reaction chambers (4),
 - automatic and dynamic pressure control means, capable of performing pressure regulation in each reaction chamber in conjunction with other reaction chambers, the control means comprising at least a first non-return valve provided in the outgoing fluid duct between the outlet for each reaction chamber and a common regulating tank (6) that receives the outgoing fluid from each reaction chamber (4), a pressure sensor provided in a first outlet duct and an automatic needle valve provided in a second outlet duct from the compensating tank (6).
2. A device according to claim 1, comprising at least one temperature sensor (12) in at least one reaction chamber.
3. A device according to either of claims 1 and 2, comprising at least one pressure sensor in at least one

reaction chamber (4).

4. A device according to claim 1, wherein the fluid feed means consist of a mass stream regulating system based on changes in temperature differences in the fluid. 5
5. A device according to claim 1, wherein the fluid feed means consist of a piston pump of the type used for HPLC systems. 10
6. A device according to claim 1, comprising also an automatic system (13) for sample taking, in order to permit the regulated circulation of fluid from the outlet of any reaction chamber as far as the analysis means. 15
7. A device according to any of the preceding claims, comprising also a first temperature regulation system (2) for regulating the temperature in each reaction block within a range from 20°C to 800°C , and which comprises at least one temperature sensor and at least one heating element. 20
8. A device according to claim 7, wherein the first temperature regulation system (2) permits regulation of the temperature between 25°C and 750°C . 25
9. A device according to any of the preceding claims, comprising also a conditioning system of the fluid fed to each reaction chamber (4). 30
10. A device according to any of the preceding claims, comprising also second temperature regulation system for regulating the temperature in a range from 25°C to 250°C , in at least part of the route of the fluids selected from among routes: 35
 - between the reaction block (5) and the analysis means (13),
 - between the system for fluid conditioning and the reaction block (5),
 - in any part of the pressure control system,

this second system including at least one temperature sensor and at least one heating element. 45
11. A device according to any of the preceding claims, designed to withstand chemical and physical processes in a pressure range from 0.1 absolute atmospheres to 150 absolute atmospheres, preferably between 1.2 and 80 absolute atmospheres. 50
12. A device according to claim 1, wherein the analysis means (8) is selected from among gas chromatography systems, mass spectrometry systems, visible spectrometry systems, ultraviolet spectrometry systems, infrared spectrometry systems and ultra- 55
13. A device according to claim 12, wherein the ultra-fast gas chromatography system consists of a plurality of capillary tubes arranged in columns selected from among columns of multiple capillaries in parallel and multicapillary columns, for the separation of different chemical compounds present in the outgoing fluid from each reaction chamber.
14. A device according to any of the preceding claims, comprising also a sample gathering system (13) for gathering samples from each reaction chamber (4), each system being arranged in a loop with a calibrated volume permitting the sample to be maintained at a defined temperature until a subsequent sequenced analysis is performed on the sample, the sample gathering system (13) displaying at least one loop, at least one switch valve, a temperature regulation system and at least one connection to the analysis means and to a sample gathering system.
15. A device according to claim 1, wherein the reaction chambers (4) housed in the reaction block (5) are removable, and the reaction block (5) is a massive block with coupling openings wherein the removable reaction chambers (4) are coupled.
16. A device according to claim 1, wherein the reaction block (5) includes a range of bodies thermally insulated from each other, with each body presenting an individual heating system and an individual temperature regulation system.
17. A device according to claim 1, wherein the reaction block (5) is extractable.
18. A device according to any of the preceding claims, comprising also includes a global control system for the device.
19. A device according to any of the preceding claims, comprising also includes a system for the management and handling of experimental data, selected from among temperatures, pressures, compositions, times and combinations of them.
20. A method for using a device according to any of claims 1 to 19, in catalytic tests of multiple catalysts wherein the magnitudes temperature, pressure of the reaction chambers along with streams and chemical composition of the feed current for all the reaction chambers (4) are substantially equal and not varied over the length of time of the catalytic tests.
21. A method for using a device according to any of

- claims 1 to 19, in catalytic tests of multiple catalysts wherein at least one magnitude selected from among temperature, pressure of the reaction chambers along with streams and chemical composition of the feed current for all the reaction chambers (4) is temporarily varied in a programmed way. 5
22. A method for using a device according to any of claims 1 to 19, in catalytic tests of multiple catalysts wherein the pressure in all the reaction chambers (4) is substantially the same and wherein the temperature of the reaction chambers (4), the streams and chemical composition of the feed current for the reaction chambers (4) can be different in each of the chambers. 10
23. A method for using a device according to any of claims 1 to 19, in catalytic tests of multiple catalysts wherein from among $N \times M$ catalysts housed in the reaction block (5), only N catalysts are simultaneously tested, and this simultaneous test is automatically repeated $M-1$ times for the remaining catalysts, wherein N is at least 1; and a sequenced individual test being conducted when N is equal to 1. 15
24. A method according to claim 20 or 21, in catalytic tests of multiple catalysts that undergo deactivation, during which consecutive individual tests of catalysts are performed in such a way that
 in a first stage only fluid is fed into a first reaction chamber (4) and a sample of the outgoing fluid is taken constantly until the stabilisation of the deactivation curve of the catalyst becomes clear, 20
 in a second stage the feed of fluid in the first reaction chamber (4) is stopped and a test similar to the first stage is conducted in a second reaction chamber (4), while the first reaction chamber (4) is allowed to enter into the regeneration phase, 25
 an analogous sequence to that composed of the first and second stages is successively repeated with each ulterior reaction chamber (4) chosen for the catalytic tests. 30
25. A method according to any of claims 20 to 23, in catalytic tests wherein only one type of catalyst is housed in the reaction chambers (4). 35
26. A method for using a device according to any of claims 1 to 19, for testing at least one property selected from among physical and chemical properties of a range of materials wherein the magnitudes of all the reaction chambers (4), selected from among temperature, pressure of the reaction chambers, as well as streams and chemical composition of the fluid current, which enters into contact with the material, are substantially equal in all the chambers and are not varied during the course of the test. 40
27. A method for using a device according to any of claims 1 to 19, for testing at least one property selected from among physical and chemical properties of a range of materials wherein at least one of the magnitudes of all the reaction chambers (4), selected from among temperature, pressure of the reaction chambers, as well as streams and chemical composition of the fluid current, which enters into contact with the material, is temporarily varied in a programmed way. 45
28. A method according to claim 27, in tests wherein the pressure is substantially equal in all the reaction chambers, wherein at least one condition chosen from among temperatures of the reaction chambers (4), streams and chemical composition of the fluid current, which enters into contact with the material, in at least one reaction chamber (4), is different from the conditions in the other reaction chambers (4). 50
29. A method according to any of claims 26, 27 and 28, in tests of $N \times M$ materials housed in the reaction block, wherein only N catalysts are simultaneously tested, and this simultaneous test is automatically repeated $M-1$ times for the other materials. 55
30. A method according to any of claims 26 to 29, in tests wherein the reaction chambers house only one type of material.
31. A method for using a device according to any of claims 1 to 19 for conducting processes selected from among physical processes, chemical processes and combinations of them, wherein the processes are selected from among synthesis of products, preparation of solid materials, regeneration of catalysts, and wherein the temperature, the pressure of the reaction chambers, as well as streams and the chemical composition of the fluid current, are substantially equal and are not varied during the course of the process.
32. A method for using a device according to any of claims 1 to 19 for conducting processes selected from among physical processes, chemical processes and combinations of them, wherein the processes are selected from among synthesis of products, preparation of solid materials, regeneration of catalysts, and wherein the temperature, the pressure of the reaction chambers (4), as well as streams and the chemical composition of the fluid current, are temporarily varied in a programmed way jointly in all the reaction chambers (4).
33. A method for using a device according to any of claims 1 to 19 for conducting processes selected from among physical processes, chemical processes and combinations of them, wherein the process-

es are selected from among synthesis of products,
preparation of solid materials, regeneration of cat-
alysts, and wherein the pressure in the reaction
chambers (4) is substantially equal, and wherein
the temperature, the streams and the chemical
composition of the fluid current, of the reaction
chambers (4) are different one from another.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

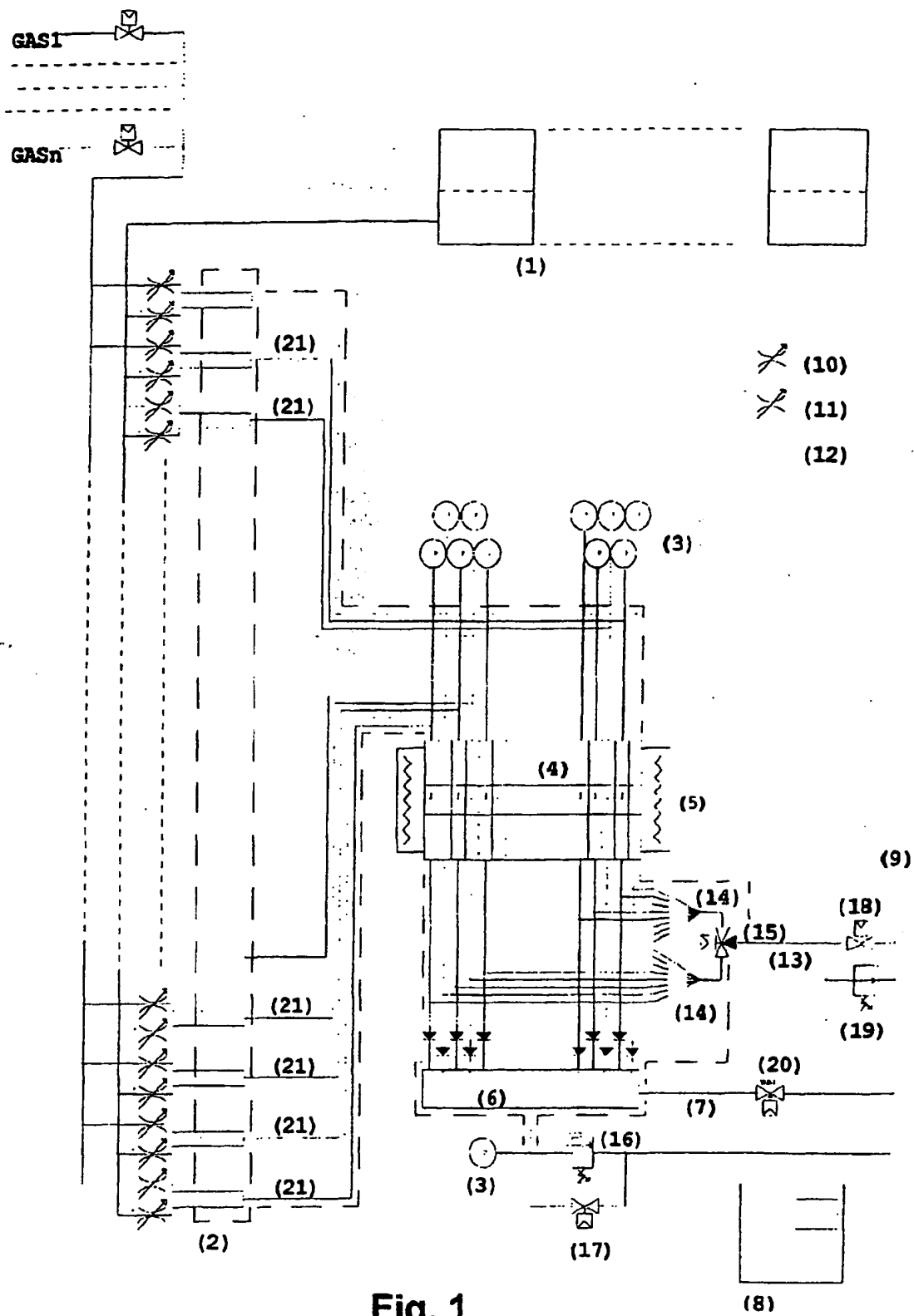


Fig. 1

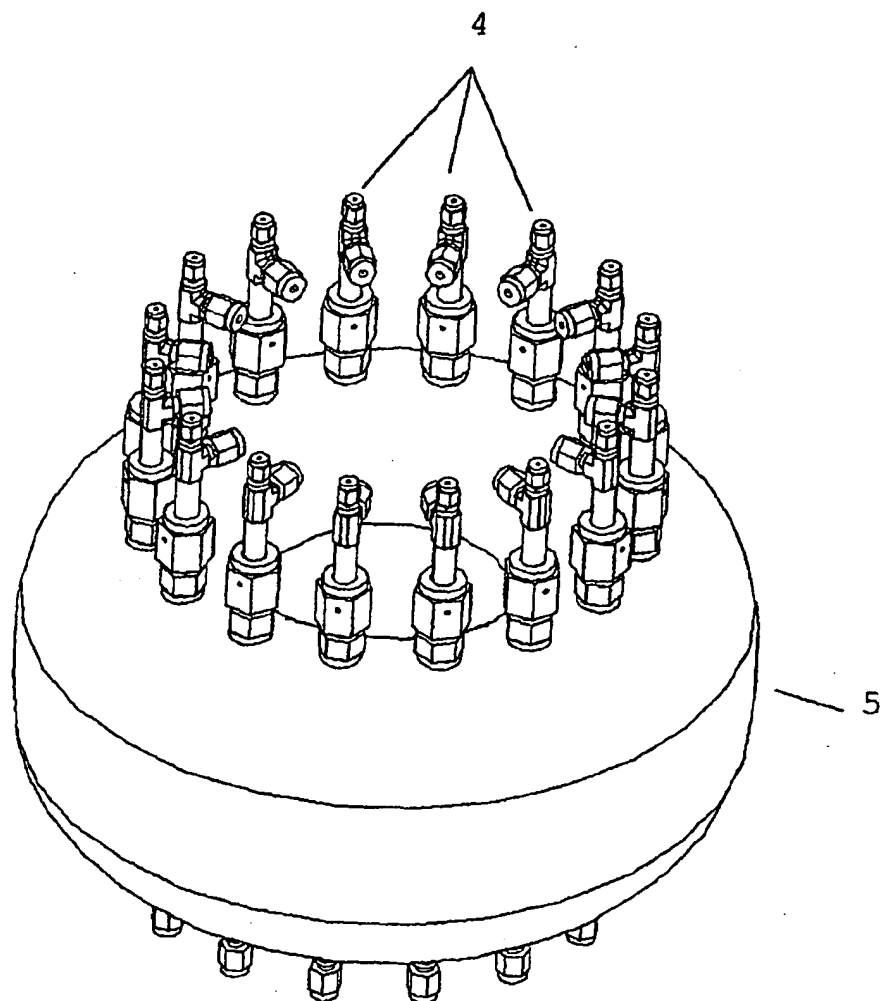


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES 01/00038

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 G01N 35/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7: G01N 35, B01J 19		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 576291 A2 (BIO-RAD Laboratories) 29 December 1993 (29.12.93) Column 3, line 47- column 7, line 32 ; figures 1-2	1, 2
A	FR 2763693 A1 (EXXON Production Research Co.) 27 November 1998 (27.11.98) The whole document	1
A	US 5246665 A (Tyranski et al.) 21 September 1993 (21.09.93). Column 4, line 46- column 5, line 46 ; figure 2	1
A	US 5230966 A (Mitsumaki et al.) 14 June 1994 (14.06.94) the claims ; figure 1	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 31 May 2001 (31.05.01)		Date of mailing of the international search report 8 June 2001 (08.06.01)
Name and mailing address of the ISA/ S.P.T.O.		Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ES 01/00038

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 576291	29.12.1993	CA 2096198	27.12.1993
		JP 6066812	11.03.1994
FR 2763693	27.11.1998	US 6074610	13.06.2000
US 5246665	21.09.1993	NONE	
US 5320966	14.06.1994	JP 1127962	19.05.1989
		EP 316766	24.05.1989
		US 5320966	14.06.1994
		DE 3855018	28.03.1996

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

